

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3148878 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 31 48 878.1  
㉑ Anmeldetag: 10. 12. 81  
㉒ Offenlegungstag: 23. 6. 83

⑤① Int. Cl. 3:  
**C09B 67/54**  
C 09 B 67/44  
C 09 B 62/44  
D 06 P 1/384  
D 21 H 1/46  
D 21 H 3/80

DE 3148878 A1

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Pohlmann, Heinrich, Dr., 6233 Kelkheim, DE;  
Grünbein, Wolfgang, Dr., 6237 Liederbach, DE;  
Walch, Axel, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Wildhard,  
Jürgen, 6274 Hünstetten, DE; Meininger, Fritz, Dr.,  
6230 Frankfurt, DE; Opitz, Konrad, Dr., 6237  
Liederbach, DE; Junghanns, Ernst, Dr., 6230  
Frankfurt, DE

*Patentamt*

⑤④ »Flüssige, wäßrige Färbepreparationen von Reaktivfarbstoffen und ihre Verwendung«

Flüssige, wäßrige Färbepreparationen von Reaktivfarbstoffen mit Reaktivgruppen aus der aliphatischen Reihe werden aus den bei der Synthese anfallenden Farbstofflösungen durch einen Membrantrennprozeß, der vorzugsweise unter Druck durchgeführt wird, erhalten. Bevorzugte Präparationen enthalten zusätzlich Puffersubstanzen. Die Färbepreparationen werden in der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien eingesetzt.

(31 48 878)

DE 3148878 A1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Flüssige, wäßrige Färbepreparationen von Reaktivfarbstoffen mit Reaktivgruppen aus der aliphatischen Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese anfallenden Farbstofflösungen durch einen Membrantrennprozeß konzentriert werden.
2. Färbepreparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivgruppe eine Vinylsulfonyl-,  $\beta$ -Sulfatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Thiosulfatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Phosphatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Chloräthylsulfonyl- oder  $\beta$ -Sulfatoäthylaminosulfonyl-Gruppe ist.
3. Färbepreparationen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Membrantrennprozeß unter Druck durchgeführt wird.
4. Färbepreparationen gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Puffersubstanzen enthalten.
5. Verwendung von Färbepreparationen gemäß Anspruch 1 bis 4, zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher regenerierter Cellulose oder von Fasermischungen, die diese Faserarten enthalten.

Flüssige, wäßrige Färbepreparationen von Reaktivfarbstoffen und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige, wäßrige Färbepreparationen von Reaktivfarbstoffen mit Reaktivgruppen aus der aliphatischen Reihe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die bei der Synthese anfallenden Farbstofflösungen durch einen Membrantrennprozeß konzentriert werden. Die Reaktivgruppe ist vorzugsweise eine Vinylsulfonyl-,  $\beta$ -Sulfatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Thiosulfatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Phosphatoäthylsulfonyl-,  $\beta$ -Chloräthylsulfonyl- oder  $\beta$ -Sulfatoäthylaminosulfonyl-Gruppe.

10

Die in den erfindungsgemäßen Färbepreparationen enthaltenen Reaktivfarbstoffe und die zu ihnen führenden Herstellungsverfahren sind bekannt. Die Farbstoffe tragen wenigstens eine wasserlöslichmachende Gruppe, wobei es sich vorzugsweise um Sulfogruppen handelt.

15

Der Membrantrennprozeß wird vorzugsweise unter Druck durchgeführt (Druckpermeation). Geeignete Membrantrennprozesse sind zum Beispiel Dialyse oder Elektrodialyse und, vorzugsweise, die Reversosmose und die Ultrafiltration. Eine zusammenfassende Beschreibung dieser Trennverfahren und dafür geeigneter Membranen findet man beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, S. 515; Verlag Chemie, Weinheim-New York; 1978.

20

Bei dem besonders bevorzugten Trennverfahren werden Reversosmose und Ultrafiltration kombiniert (Druckpermeation). Dabei wird die bei der Synthese anfallende verdünnte Reaktivfarbstofflösung unter einem ihren osmotischen Druck übersteigenden äußeren Druck über eine geeignete semipermeable Membrane filtriert. Während der gelöste Reaktivfarbstoff die Membrane praktisch nicht passiert, erhält man ein Permeat, das Wasser, anorganische

30

- 2 -

- 3 -

Salze und niedermolekulare Verunreinigungen wie nicht umgesetzte Vorprodukte oder bei der Farbstoffsynthese anfallende Nebenprodukte enthält. Geeignete Membranen sind solche, die wenigstens 95 % des Farbstoffs zurück-

5 halten und den äußeren Bedingungen des Trennverfahrens standhalten. Man arbeitet mit strömungsführenden Geräten, sog. Modulen, die für die unterschiedlichsten Formen und Anordnungen der Membranen ausgelegt werden. Grundsätzlich können die Membranen in Form von Flach- oder Schlauch-

10 folien in entsprechenden Modulen, wie Rohr-, Platten- oder Spiral-Modulen, verwendet werden. Als Membranmaterialien eignen sich beispielsweise Cellulose und Celluloseacetate, aber auch synthetische Polymere wie Polyamide, Polyolefine oder Polysulfone.

15

Die erforderlichen Drücke hängen außer vom osmotischen Druck der Lösung von der Modul-Bauweise und von der verwendeten Membrane ab. In der Praxis wird mit Drücken zwischen 5 und 60 bar gearbeitet.

20

Wegen der Alkaliempfindlichkeit der Reaktivfarbstoffe wird das Trennverfahren vorteilhaft mit schwach sauren bis neutralen Lösungen (im pH-Bereich zwischen 3 und 7) durchgeführt.

25

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß es bei Raumtemperatur ablaufen kann.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Färbepreparationen stellen in der Regel Lösungen mit Farbstoffgehalten von 10 bis

30 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% dar, die neben den Reaktivfarbstoffen noch Reste anorganischer Salze, insbesondere Natriumchlorid und Natriumsulfat, enthalten können. Der Salzgehalt liegt bei ca. 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bei ca. 0,5 - 5 Gew.-%. Darüberhinaus ent-

35 halten die flüssigen Färbepreparationen zweckmäßig Puffersubstanzen, wie in der DE-PS 2 417 255 beschrieben, wobei deren Zusatz vor oder nach dem Aufkonzentrieren

- 8 -  
- 4 -

erfolgen kann.

Die erfindungsgemäßen Färbepreparationen sind, insbesondere in gepuffelter Form, sowohl bei Raumtemperatur als auch  
5 bei Temperaturen von 50°C, ausgezeichnet lagerstabil und unempfindlich gegen Kälteeinwirkung. In der Regel liegen die Farbstoffe als Alkalisalze oder substituierte Ammoniumsalze vor. Ebenso können Mischungen dieser Salz-  
10 formen vorliegen. Manche der Farbstoffe bilden in den konzentrierten Färbepreparationen flüssige Kristalle aus und zeigen dann Doppelbrechung. Auch durch Röntgenkleinwinkelbeugung können die Flüssig-Kristalle nachgewiesen werden.

15 Die erfindungsgemäßen Färbepreparationen eignen sich in der für Reaktivfarbstoffe üblichen und allgemein bekannten Weise nach Verdünnen mit Wasser und gegebenenfalls nach Zusatz üblicher Färbemittel oder entsprechend nach  
20 Zugabe von in der Druckerei üblichen Verdickungsmitteln und gegebenenfalls Druckereihilfsmitteln zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder von Fasermischungen, die eine oder mehrere der genannten Faserarten enthalten. Die Erfindung betrifft deshalb  
25 auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Färbepreparationen zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder von Fasermischungen, die diese Faserarten enthalten.

30

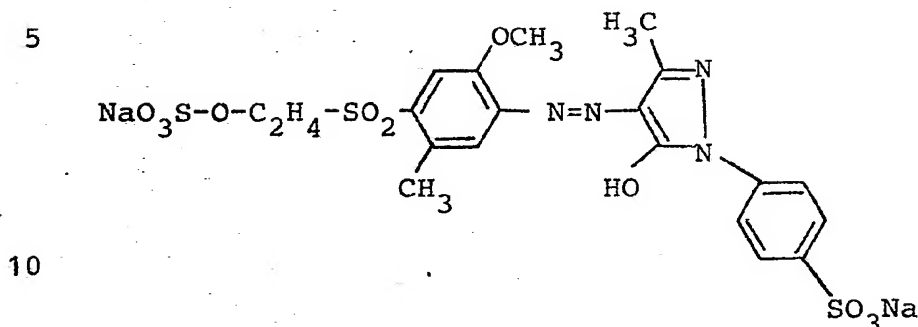
In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht.

- 4 -

- 5 -

Beispiel 1

1500 g einer bei der Herstellung des Farbstoffs der Formel



entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 1 150 163 erhaltenen

15 Lösung mit ca. 12 % Farbstoffgehalt werden bei Raumtemperatur in einer Druckpermeationszelle, die eine Polyamid-Membrane ohne Rückhaltevermögen für NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält (Durchmesser 76 mm), bei einem Druck von 40 bar innerhalb 9 Stunden von 675 g salzhaltigem Permeat

20 befreit. Die verbleibenden 825 g Farbstofflösung enthalten ca. 22 % Farbstoff und werden mit 10 g Dinatriumhydrogenphosphat auf pH 6,0 eingestellt. Die so erhaltene Färbepreparation, die den Farbstoff zum Teil als flüssige Kristalle enthält, hat sowohl bei Raumtemperatur

25 als auch bei 50°C eine sehr gute Lagerbeständigkeit und kann direkt in Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten eingearbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf Faser-

30 mischungen, die diese Faserarten enthalten, appliziert und fixiert, werden damit farbstarke klare gelbe Färbungen und Drucke erhalten.

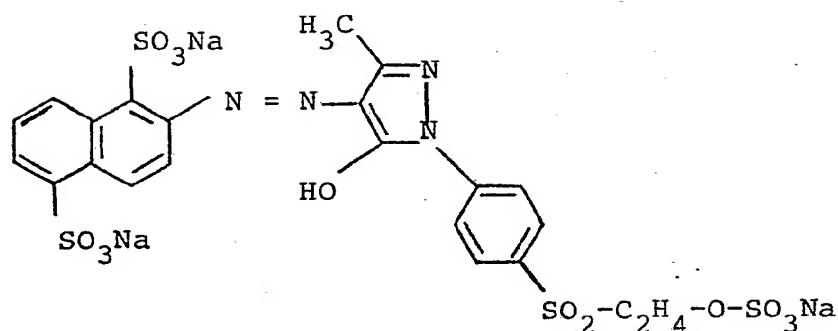
Beispiel 2

35

Aus 5 kg einer Lösung, die bei der Herstellung des Farbstoffs der Formel

- 5 -  
- 6 -

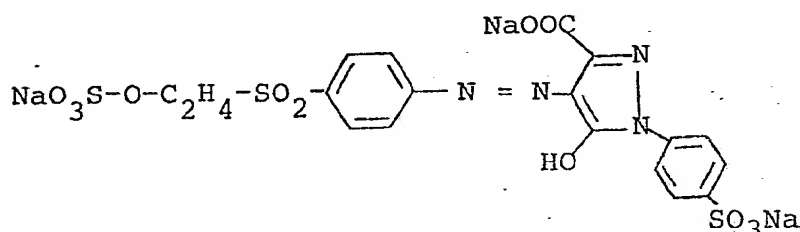
5



- 10 entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 1 248 188 mit einem Farbstoffgehalt von ca. 7 % anfällt, werden mit Hilfe eines Druckpermeationsgerätes (0,25 m<sup>2</sup> Membranfläche, Polyamid, Trenngrenze bei Molgewicht ca. 500) bei Raumtemperatur unter einem Druck von 30 bar innerhalb von
- 15 2 Stunden 2650 g salzhaltiges Permeat entfernt. Man erhält 2350 g einer ca. 17 % Farbstoff enthaltenden Färbepreparation, die den Farbstoff in Form von Flüssigkristallen enthält. Diese Färbepreparation zeigt bei Raumtemperatur sowie bei 50°C eine sehr gute Lagerbe-
- 20 ständigkeit und kann direkt in Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten eingearbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf Fasermischungen, die diese Faserarten
- 25 enthalten, appliziert und fixiert, werden damit farbstarke brillante gelbe Färbungen und Drucke erhalten.

### Beispiel 3

- 30 Von 5 kg einer Lösung, die bei der Herstellung des Farbstoffs der Formel



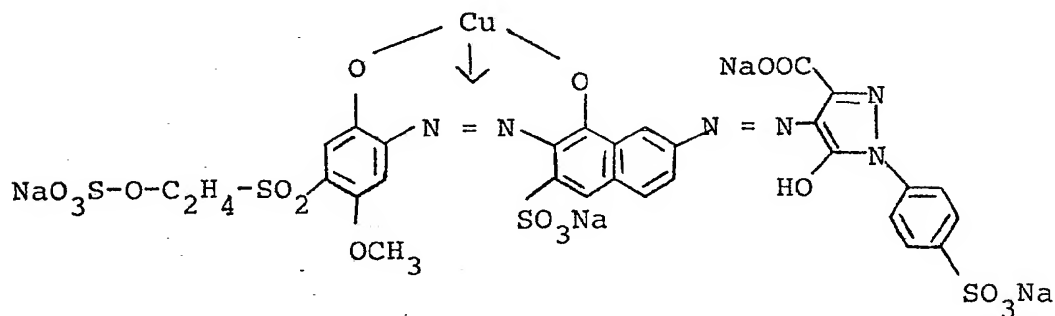
35

- 6 - 7 -

entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 1 282 213 anfällt und einen Farbstoffgehalt von ca. 13 % aufweist, werden auf einem Druckpermeationsgerät entsprechend dem in Beispiel 2 benutzten bei Raumtemperatur und einem Druck von 40 bar innerhalb 1 1/2 Stunden 2400 g salzhaltiges Permeat abgetrennt. Es resultieren 2600 g einer ca. 25 % Farbstoff enthaltenden Färbepreparation, deren pH-Wert durch Zusatz von 40 g Dinatriumhydrogenphosphat bei 6,0 stabilisiert wird. Diese Färbepreparation ist bei Raumtemperatur ebenso wie bei 50°C sehr gut lagerbeständig und kann direkt in Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten eingearbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf Fasermischungen, die diese Faserarten enthalten, appliziert und fixiert, werden damit farbstarke klare gelbe Färbungen und Drucke erhalten.

#### Beispiel 4

Von 1500 g einer Lösung, die bei der Herstellung des Farbstoffs der Formel



der aus der DE-AS 1 544 538, 1. Tabellen-Beispiel, bekannt ist, mit ca. 11 % Farbstoffgehalt anfällt, werden bei Raumtemperatur in einer Druckpermeationszelle über eine Celluloseacetat-Membrane (Durchmesser 76 mm) unter einem Druck von 40 bar innerhalb von 10 Stunden 840 g salzhaltiges



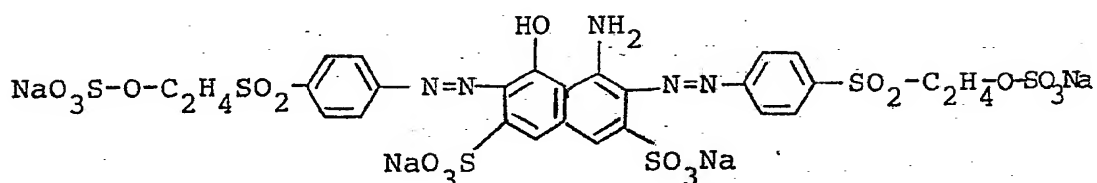
- 8 -

Permeat abgetrennt. Die verbleibenden 660 g Farbstoff-  
 lösung enthalten ca. 25 % Farbstoff und werden mit 10 g  
 Dinatriumhydrogenphosphat auf pH 6,0 eingestellt. Die so  
 erhaltene flüssige Färbepreparation ist bei Raumtemperatur  
 5 sowie auch bei 50°C sehr gut lagerbeständig und kann  
 direkt in Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten einge-  
 arbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen  
 Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid  
 und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf  
 10 Fasermischungen, die diese Faserarten enthalten, appli-  
 ziert und fixiert, werden damit graue bis schwarze Fär-  
 bungen und Drucke erhalten.

#### Beispiel 5

15 Von 5000 g einer Lösung, die bei der Herstellung des  
 aus der DE-AS 1 619 491, Beispiel 8, bekannten Farbstoffs  
 der Formel

20



25

mit ca. 11 % Farbstoffgehalt anfällt, werden bei Raum-  
 temperatur und 40 bar mit einem Druckpermeationsgerät  
 (0,25 m<sup>2</sup> Membranfläche, Polysulfon, Farbstoffrückhalte-  
 30 vermögen über 98 %, Trenngrenze bei Molgewicht ca. 500)  
 innerhalb 2 Stunden 2700 g salzhaltiges Permeat abge-  
 trennt. Man erhält 2300 g einer ca. 24 % Farbstoff enthal-  
 tenden Färbepreparation, deren pH-Wert mit 30 g Dinatrium-  
 hydrogenphosphat auf pH 6,0 eingestellt wird. Diese  
 35 Färbepreparation zeigt bei Raumtemperatur ebenso wie bei  
 50°C eine sehr gute Lagerbeständigkeit und kann direkt in

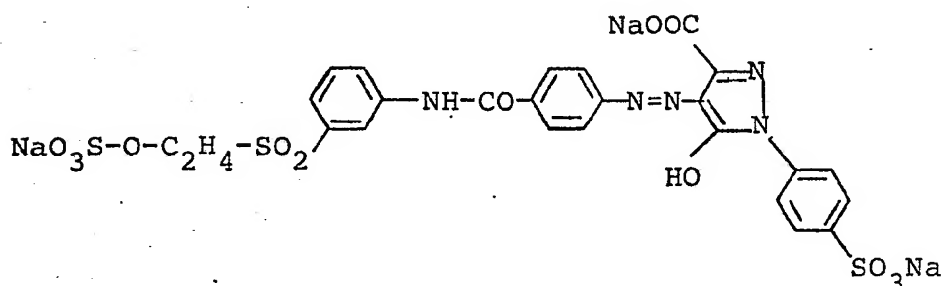
10.12.61  
- 9 - - 8 -

Färbebäder, Klotzflotten oder Druckpasten eingearbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf Faser-

5 mischungen, die diese Faserarten enthalten, appliziert und fixiert, werden damit marineblaue bis schwarze Färbungen und Drucke erhalten.

#### Beispiel 6

10 Von 5000 g einer Lösung, die bei der Herstellung des Farbstoffs der Formel



entsprechend Beispiel 1 der DE-PS 1 206 107 mit einem Farbstoffgehalt von ca. 10 % anfällt, werden bei Raumtemperatur und einem Druck von 40 bar mit einem Druck-

25 permeationsgerät entsprechend dem in Beispiel 2 benutzten innerhalb von 2 1/2 Stunden 2900 g salzhaltiges Permeat abgetrennt. Es resultieren 2100 g einer ca. 24 % Farbstoff enthaltenden Färbepräparation, die den Farbstoff weitgehend in Form flüssiger Kristalle enthält.

30 Durch Zusatz von 25 g Dinatriumhydrogenphosphat wird der pH-Wert der Färbepräparation auf pH 6,0 eingestellt. Diese Färbepräparation ist bei Raumtemperatur ebenso wie bei 50°C sehr gut lagerbeständig und kann direkt in Färbebäder,

35 Klotzflotten, Druckpasten eingearbeitet werden. In der für Reaktivfarbstoffe üblichen Weise auf Fasermaterialien aus Wolle, Seide, Polyamid und natürlicher oder regenerierter Cellulose oder auf Fasermischungen, die diese Faserarten enthalten, appliziert und fixiert, werden damit farbstarke klare gelbe Färbungen und Drucke erhalten.